بررسی مُرفولوژی سطح و خواص مکانیکی و حرارتی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ٦- آلومینای گاما بهبود یافته با کوپلی‌مر اتیلن اکتین گرافت شده با مالئیک انیدرید*

فاطمه السادات حسینی[۱]   سهیل سمیعی[۲]   محمد رحیم واثقی جهرمی[۳]   ابراهیم احمدلو[٤]

چکیده *پلی‌آمیدها از جمله پلاستیک‌های مهندسی هستند که کاربرد بسیار وسیعی در صنایع مختلف دارند. با استفاده از پرکننده‌های معدنی، می‌توان خواص مکانیکی و حرارتی این پلاستیک‌ها را بهبود داد. این تحقیق، در راستای بهبود خواص پلی‌آمید انجام شده است. در این مقاله، پلی‌آمید ٦ -AL_2O_3- γ بهبود یافته با کوپلی‌مر اتیلن اکتین گرافت شده با مالئیک انیدرید با میزان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از پودر آلومینا به‌کمک دستگاه روزن‌رانی با دو مارپیچه سنتز شد. خواص مکانیکی و حرارتی و مُرفولوژی سطحی نمونه‌های ماده‌ی مرکب بررسی شد. نتایج نشان دادند که استحکام کششی و مقاومت به ضربه‌ی پلی‌آمید ٦ – آلومینای گاما به‌ترتیب با استفاده از آلومینای گاما و اتیلن اکتین کوپلیمر پیوند شده با مالئیک انیدرید (EOC-g-MAH) بهبود می‌یابد. بررسی مُرفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که توزیع مناسبی از ذارت آلومینا در زمینه‌ی پلی‌آمید وجود داشته است. این همگنی، ناشی از اختلاط مناسب در دستگاه روزن‌رانی با دو مارپیچ که نیروی برشی بالایی را اعمال می‌کند، بوده است. خواص حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) بررسی شد. نتایج نشان دادند که با افزایش میزان آلومینا، مقاومت و تخریب حرارتی افزایش می‌یابد.*

واژه‌های کلیدی پلی‌آمید ٦، آلومینای گاما، کوپلی‌مر اتیلن اکتین، خواص مکانیکی، خواص حرارتی، مُرفولوژی سطحی.

The Study of Surface Morphology and Thermal and Mechanical Properties of Polyamide 6-Gamma Alumina Composite Modified with Ethylene Octene Copolymer Grafted by Maleic Anhydride

F. S. Hosseini   S. Sameie   M. R. Vaseghi Jahromi   E. Ahmadloo

Abstract *Polyamides are engineering plastics that have many applications in different industries. Using mineral fillers, the thermal and mechanical properties of these plastics can be improved. This research has been conducted in order to improve the properties of polyamide. In this paper, Polyamide 6-γ-Al_2O_3 modified with ethylene octene copolymer and grafted by maleic anhydride was synthesized using a double-screw extruder. The weight percents of alumina powder were considered to be 5, 10 and 15%. The mechanical and thermal properties as well as the morphology of the composite samples were examined. It was observed that the tensile strength and impact resistance of polyamide 6-gamma-alumina are improved using the gamma-alumina and EOC-g-MAH, respectively. The study of morphology of the composite samples with scanning electron microscope (SEM) also showed that there exists a favorable distribution of alumina particles in the polyamide matrix so that this homogeneity was considered to be due to the appropriate mixing stage which was conducted within the double-screw extruder with the application of high shear stresses. Thermal properties of the composite samples were investigated using TGA thermal analysis and the results showed that the resistance and thermal degradation of the samples increase with an increase in the amount of alumina used.*

Keywords Polyamide 6, γ-Alumina, Ethylene Octene Copolymer, Mechanical properties, Thermal properties, Surface morphology.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۳/۲٦ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ۹٤/۱/۲٦ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، دانش آموخته کارشناسی ارشد، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

(۲) استادیار گروه مهندسی پلی مر، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

(۳) استادیار گروه مهندسی پلی مر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز.

(٤) دانش آموخته کارشناسی ارشد، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

مقدمه

پلی‌آمیدها از جمله ترموپلاستیک‌های مهندسی مورد توجه در صنایع هستند که با خواصی مانند سخت‌پایی مناسب، ضریب انبساط حرارتی پایین و ویژگی‌های مناسب عایق‌کاری، به‌طور گسترده در بسیاری از کاربردها به‌کار می‌روند [1]. پرکننده‌های معدنی مانند خاک رس، تالک، دانه‌های شیشه و اکسید آلومینیم می‌توانند به ترموپلاستیک‌های تجاری افزوده شوند و خواص آن‌ها را بهبود بخشیده و قیمت نهایی محصول را کاهش دهند. به‌عنوان نمونه، مدول کش‌سان و مقاومت به حرارت این پلی‌مرها با به‌کارگیری فازهای سرامیکی در ابعاد میکرونی و نانومتری [2]، بهبود می‌یابند، امّا، ترکیب این نمونه از پرکننده‌ها با زمینه‌ی پلی‌مری، معمولاً به کاهش شدید مقاومت به ضربه و ازدیاد طول تا شکست منجر می‌شود [1,3]. از این‌رو، برای توازن خواص مکانیکی باید از افزودنی‌های دیگر به‌منظور بهبود خواص نهایی محصول استفاده کرد. مثلاً چاو و همکاران در تحقیق خود، از نانوخاک رس برای بهبود خواص مکانیکی آلیاژ PA6/PP استفاده کرده‌اند و به‌این ترتیب، افزایش مدول کش‌سان و استحکام و کاهش چقرمگی نانوماده‌ی مرکب حاصل را گزارش کرده‌اند. برای جلوگیری از کاهش چقرمگی، از مواد بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه در نانومواد مرکب زمینه پلی‌مری استفاده می‌شود. در این مطالعه، با به‌کارگیری بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه نوع MAH-g-PP، استحکام کششی از حدود ۳۹ MPa به ۵۰ MPa افزایش یافت و ازدیاد طول تا شکست به‌میزان ۱/۵ درصد بهبود یافت [4].

از جمله‌ی این بهبود دهنده‌ها، الاستومرهایی مانند کوپلی‌مر پلی‌اتیلن- پروپیلن پیوند شده با مالئیک انیدرید (EPR-g-MAH) و لاستیک استایرن اتیلن بوتادین استایرن پیوند شده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MAH) بیش‌تر استفاده شده است [5,6].

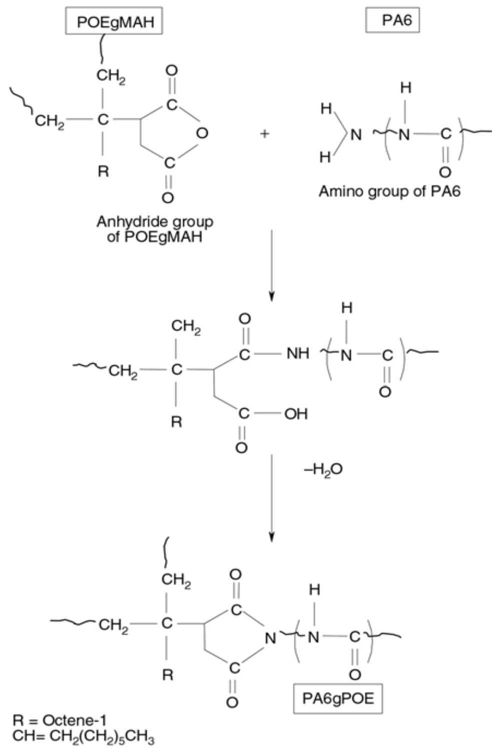
بهبود دهنده‌های مقاومت به ضربه در واقع مقاومت به ضربه را در نمونه‌های ماده‌ی مرکب بهبود می‌بخشد. نکته‌ی قابل توجه این است که باید توازنی برای استحکام و چقرمگی ایجاد شود تا ماده‌ی مرکب چقرمه شود و استحکام کششی مناسبی پیدا کند. با این‌حال، در ماده‌ی مرکب سه جزئی که شامل ترموپلاستیک، پرکننده‌ی معدنی و بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه می‌باشد، وجود جزء بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه کمپلکسی با ساختار ریزی ایجاد می‌کند که به بهبود سازگاری بین ترموپلاستیک و پرکننده‌های معدنی و هم‌چنین، سازگاری بین بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه و زمینه‌ی پلی‌مری کمک می‌کند.

کوپلیمر اتیلن اکتین (EOC) یک پلاستومر پلی‌اُلفینی جدید است که اخیراً توسط شرکت اگزان‌مبیل و با نام تجاری اگزَکت عرضه شده است. این پلاستومرهای اُلفینی با استفاده از کاتالیزور متالوسن با خواص الاستومری منحصر به‌فرد تولید شده است. در مقایسه با الاستومرهایی مانند الاستومر اتیلن پروپیلن دی اِن مونومر (EPDM)، کوپلی‌مر اتیلن اکتین، فراوری مناسب‌تر، اختلاط آسان‌تر و پراکندگی بهتر با ترموپلاستیک‌های دیگر حاصل می‌شود [7,8]. این کوپلی‌مر با توجه به ساختار اُلفینی که دارد، در مقایسه با پلاستیک‌های مهندسی دیگر دارای گروه‌های قطبی مانند پلی‌آمید، سازگاری بیش‌تری با ترموپلاستیک‌های اُلفینی دارد.

به‌عنوان مثال، واهیت و همکاران [7]، کوپلی‌مر اتیلن اکتین را به‌عنوان عامل چقرمه کننده برای تولید نانوماده‌ی مرکب چقرمه شده‌ی PA6/PP به‌کار برده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که افزودن کوپلی‌مر اتیلن اکتین به ماده‌ی مرکب موجب افزایش چقرمگی محصول می‌شود، امّا به‌دلیل اختلاف قطبی شدن بین PA6 و کوپلی‌مر اتیلن اکتین، سازگاری کاهش می‌یابد که این خود محدودیّت برای استفاده از این کوپلی‌مر ایجاد می‌کند. برای بهبود سازگاری پلاستومرهایی مانند اتیلن اکتین کوپلی‌مر، آن‌را با مالئیک انیدرید پیوند می‌زنند تا میزان قطبی بودن آن‌ها افزایش یابد. الاستومرهای مالئیته شده از جمله EPR-g-MAH،

SEBS-g–MAH و EPDM-g-MAH بـــــــــا ترموپلاستیک‌هایی مانند پلی‌اتیلن پیوند زده شده توسط انیدرید مالئیک، می‌توانند هم به‌عنـوان بهبـود دهنـده‌ی مقاومت به ضربه و هم به‌عنـوان سـازگار کننـده بـرای آلیاژ پلی‌آمید/ پلـی‌اُلفـین عمـل کننـد [5,6]. در واقـع، مالئیک انیدرید در اثر واکنش با گروه انتهایی پلی‌آمیـد، کوپلی‌مر پیوندی تشکیل می‌دهد و نقش عامـل جفـت کننده را بازی می‌کند. این عامل، پراکندگی فـاز اُلفینـی غیـر قطبـی را در زمینـه‌ی پلـی‌آمیـد قطبـی را بهبـود می‌بخشد (شکل ۱).

مطابق با گزارش تحقیقـات لـیم و همکـاران [9]، چقرمگی شکست نانومواد مرکب سـه‌تـایی، پلـی‌آمیـد ۶/organoclay / الاستومر پلی‌اتیلن اکتین (نوع دیگـری از کوپلی‌مر اتیلن اکتین) به‌همراه کوپلی‌مر اتـیلن اکتـین گرافت شده با انیدرید مالئیک، بـه‌میـزان قابـل‌تـوجهی افزایش یافته است.



شکل ۱ واکنش شیمیایی بین پلی‌آمید و پلی‌اکتین کوپلی‌مر پیوند شده با مالئیک انیدرید [7]

برخی از محققان تهیّه‌ی نانوماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶ – آلومینـا را از طریـق پلـی‌مرسـازی درجـا مطالعـه کرده‌اند [10]، امّا چقرمگی ایـن نـوع مـاده‌ی مرکـب و چگونگی تهیّه‌ی آن با حداقل ۱۰ درصد پودر آلومینا از طریق آلیاژسازی مذاب، مطالعه نشده است و یا کـم‌تـر به‌آن پرداخته شده است. پرکننده‌ها در مقیاس نانو گران هستند و بنابراین، تحقیقات روی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید چقرمه با پـودر آلومینـا در مقیـاس میکرونـی، بـه‌دلیـل کاهش هزینه، ضروری به‌نظر می‌رسد. هـدف از انجـام این تحقیق، تولید ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶– آلومینـا بـا استحکام، چقرمگی و پایداری حرارتی مناسب به‌کمک فرایند ذوب که دارای کـاربرد صـنعتی بسـیاری اسـت، می‌باشد. در اوّلین بخش از این پژوهش، به اثر بخشـی آلومینا به‌عنوان پرکننده و تقویت کننـده پرداختـه شـده است و در مرحله‌ی دوّم، تأثیر کوپلی‌مـر اتـیلن اکتـین مالئیته شده (MAH–g–EOC) به‌عنوان بهبود دهنـده‌ی مقاومت بـه ضـربه بـرای مـاده‌ی مرکـب آلومینـا/PA6 بررسی می‌شود و مُرفولوژی سطح، خواص مکانیکی و پایداری حرارتی آن به‌ترتیب با استفاده از میکروسـکُپ الکترونی روبشی (SEM)، تجزیه و تحلیل مکـانیکی و وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مطالعه شده است.

مواد و روش‌های آزمایش

در این تحقیق، پلی‌آمید ۶ با چگالی g/cm^3 ۱/۱۴ و شاخص جریان مذاب برابر با g/10 min ۴ (kg ۲/۱۶ در دمای ^oC ۲۳۰) از شرکت پلاستیک‌های مهندسی تیسان ترکیه تهیّه شده است. بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه از نوع اتیلن اکتین کوپلی‌مر (EOC) با نام تجاری اگزَکت ۰۲۰۳ با چگالی g/cm^3 ۰/۸۷ و شاخص جریان مذاب برابر با g/10 min ۳ از کمپانی اکسون مبیل آمریکا خریداری شده است. سازگار کننده‌ی پایه پلی‌اتیلن با چگالی کم، گرافت شده با ۱ درصد وزنی مالئیک انیدرید (PE-g-MAH) و با شاخص جریان مذاب برابر با g/10min ۱/۷، از شرکت کران‌گین ایران و پودر Al_2O_3 (آلومینای گاما) به‌صورت پودر بهبود نیافته با مساحت سطح ویژه‌ی برابر با m^2/g ۱۹۰–۱۲۰، قطر میانگین حدود ۶۳ میکرون و چگالی g/cm^3 ۳/۹۴ از شرکت مِرک آلمان تهیّه شد.

تهیّه‌ی نمونه‌ها

برای آماده‌سازی نمونه‌های ماده‌ی مرکب، ابتدا پلی آمید ٦ و پودر آلومینای گاما برای حذف رطوبت جذب شده درون کوره در دمای ^oC ۸۰ به‌مدّت زمان ٦ ساعت خشک شد و سپس، مجموعه مطابق با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱)، مخلوط شد و عمل آلیاژسازی با استفاده از دستگاه روزن‌رانی دومارپیچ هم‌سان‌گرد (ساخت شرکت آلمانی کالین) با نسبت طول به قطر ٤۰ انجام گرفت. دمای فرایند درون دستگاه روزن‌رانی از ابتدا تا محل قالب برابر با ^oC ۲۱۰ تا ^oC ۲٤۰ و سرعت چرخش مارپیچه حدود ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد. برای حذف هوای باقی‌مانده حین آلیاژسازی، پمپ خلاء در دستگاه روزنرانی قرار گرفت. در ادامه، نمونه‌های روزن‌رانی و گرانول شده و نمونه‌های آزمون کشش و ضربه مطابق با استاندارد ASTM با استفاده از دستگاه قالب‌گیری تزریقی‌های تیان (ساخت چین) آماده شدند. برای تمام نمونه‌ها، شرایط تزریق عبارت بود از: دمای تزریق بین ^oC ۲۱۰ تا ^oC ۲٤۰، دمای قالب برابر با ^oC ۷۰ و فشار تزریق برابر با MPa ۵۰. در نهایت، نمونه‌ها در کوره‌ی خلاء در دمای ^oC ۷۰ به‌مدّت ۲ ساعت خشک شدند و پس از آن، در محلی خشک در دمای محیط (دمای ^oC ۲±۲۷) نگه‌داری شدند.

تعیین خواص نمونه‌ها

آزمون‌های مکانیکی. آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM D638 و با استفاده از دستگاه کشش Zwick 1485 در دمای محیط با سرعت ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون ضربه نوع آیزود با استفاده از نمونه‌های شیاردار بر اساس استاندارد ASTM 256 در دستگاه ضربه‌ی نوع تویوسیکی در دمای محیط انجام شد.

بررسی رفتار حرارتی. برای بررسی تأثیر میزان آلومینای گاما بر رفتار حرارتی آلیاژهای ٦، ۸، ۹، ۱۰ (جدول ۱)، آزمون وزن‌سنجی حرارتی (با استفاده از دستگاه مدل Q50) در محدوده دمایی ^oC ۲۵ تا ^oC ٦۰۰ و با سرعت گرمایش $^oC/min$ ۱۰ و تحت گاز نیتروژن انجام شد. نمونه‌ها به‌ترتیب دارای ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی پودر آلومینای گاما بودند.

بررسی مُرفولوژی سطح. مُرفولوژی سطح نمونه‌های آلیاژ شده با استفاده از میکروسکُپ الکترونی روبشی (مدل فیلیپس) بررسی شد. نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند و پس از پوشش‌دهی سطح شکست با طلا، مطالعات میکروسکُپی انجام شد. تصویربرداری تحت ولتاژ ۲۰ کیلوولت و با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی مواد اوّلیه در نمونه‌های ماده‌ی مرکب*

شماره‌ی نمونه	نام‌گذاری نمونه	PE-g-MAH (wt.%)	اتیلن اکتین کوپلی‌مر (wt.%)	γ-AL_2O_3 (wt.%)	پلی‌آمید ٦ (wt.%)
۱	PA/F5	–	–	۵	۹۵
۲	PA/F10	–	–	۱۰	۹۰
۳	PA/F15	–	–	۱۵	۸۵
٤	PA/M5/E5	۵	۵	–	۹۰
۵	PA/M5/E10	۵	۱۰	–	۸۵
٦	PA/M5/E15	۵	۱۵	–	۸۰
۷	PA/M5/E20	۵	۲۰	–	۷۵
۸	PA/F5/M5/E15	۵	۱۵	۵	۷۵
۹	PA/F10/M5/E15	۵	۱۵	۱۰	۷۰
۱۰	PA/F15/M5/E15	۵	۱۵	۱۵	٦۵

*علائم PA، F، M و E به‌ترتیب نشان‌دهنده‌ی پلی‌آمید ٦، آلومینای گاما، مالئیک انیدرید گرافت شده و کوپلی‌مر اتیلن اکتین می‌باشند.

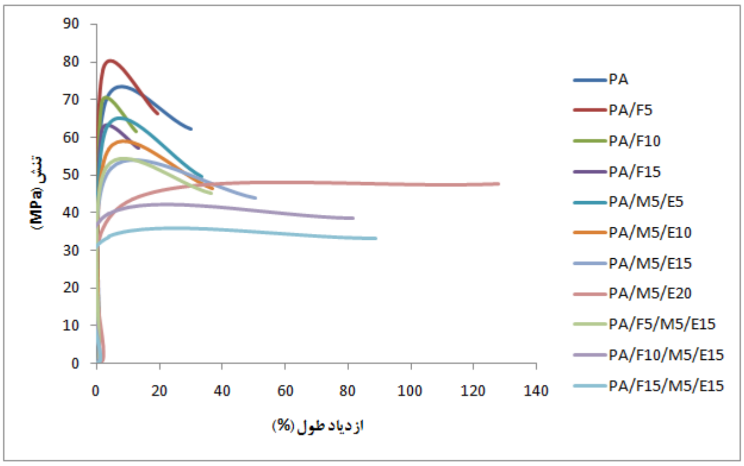
بحث و نتایج

خواص مکانیکی

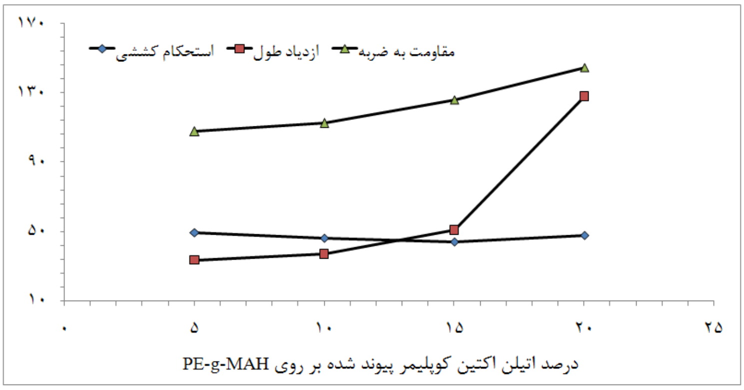
خواص مکانیکی مواد مرکب پلی‌آمید ٦/آلومینای گاما بهبود یافته و بهبود نیافته، در شکل‌های (٢)، (٣) و (٤) ارائه شده‌اند.

در شکل (٢)، نمودار تنش- کرنش همه‌ی نمونه‌های ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ٦/آلومینای گاما در حالت بهبود یافته و نیافته ارائه شده است. شکل (٣)، تأثیر کوپلی‌مر اتیلن اکتین مالئیته شده بر خواص مکانیکی پلی آمید ٦ خالص را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل و جدول (٢) مشاهده می‌شود، با به‌کارگیری بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه، (EOC-g-MA)، استحکام کششی (شکل (٢)) و مدول یانگ (جدول (٢)) کاهش یافته‌اند، به‌طوری که بیش‌ترین کاهش مربوط به بالاترین میزان بهبود دهنده است. در واقع، این کاهش به‌علّت مدول یانگ پایین ماده‌ی بهبود دهنده است که منجر به ازدیاد طول بیش‌تر شده است. افزون بر این، در شکل (٣)، مقاومت به ضربه با افزایش میزان بهبود دهنده افزایش یافته است که دلیل آن، انتقال بهتر تنش در طول سطح مشترک ترکیب‌ها می‌باشد. در واقع، اگر فاز بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه به‌خوبی پراکنده شود، می‌تواند به‌طور مؤثری به‌عنوان عامل توزیع تنش عمل کند و کرنش شکست در فاز اصلی را بهبود بخشد. افزون بر این، تأثیر میزان آلومینا بر پلی‌آمید بهبود یافته و بهبود نیافته، در شکل (٤) نشان داده شده است.

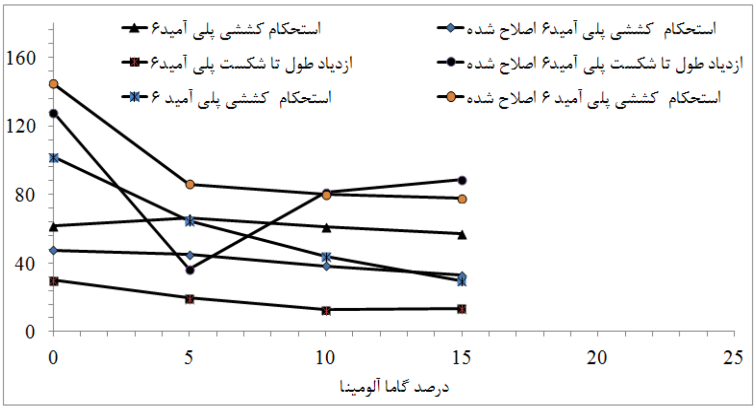
با بررسی نتایج ارائه شده در جدول (٢) و شکل (٤)، می‌توان مشاهده کرد که در نمونه‌های حاوی پرکننده‌ی آلومینای گاما و پلی‌آمید ٦ بهبود نیافته، استحکام و ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست کم‌تر از پلی‌مر خالص است که علّت آن، درگیری زنجیرهای پلی‌مری با آلومینای گاما است. این برهم‌کنش، از کشیدگی زنجیرهای پلی‌مر جلوگیری می‌کند و در نتیجه، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست کاهش می‌یابد. افزایش میزان آلومینا تا ١٥ درصد وزنی، با پدیده‌ی کلوخه‌ای شدن همراه شده است. بنابراین، نمونه‌ی حاوی ١٥ درصد آلومینا، ازدیاد طول کل کم‌تری را در مقایسه با نمونه‌ی حاوی ١٠ درصد آلومینا نشان داده است. افزون بر این، افزایش میزان ازدیاد طول تا نقطه‌ی تسلیم در مواد مرکب حاوی آلومینا را می‌توان به بهبود ویژگی‌های کش‌سانی زنجیرهای پلی‌مری در حضور جامد کش‌سان آلومینا نسبت داد.



شکل ٢ نمودارهای تنش- کرنش مواد مرکب پلی‌آمید ٦/آلومینای گاما بهبود یافته و بهبود نیافته



شکل ۳ تأثیر کوپلی‌مر اتیلن اکتین پیوند شده با مالئیک انیدرید بر خواص مکانیکی پلی‌آمید ٦ خالص



شکل٤ تأثیر میزان آلومینا بر پلی‌آمید بهبود یافته و بهبود نیافته

جدول ۲ خواص مکانیکی مواد مرکب پلی‌آمید٦/آلومینای گاما قبل و پس از بهبود یافتن

نام‌گذاری نمونه	استحکام کششی تا نقطه تسلیم (MPa)	استحکام کششی تا نقطه شکست (MPa)	ازدیاد طول تا تسلیم (٪)	ازدیاد طول تا شکست (٪)	مدول کش‌سان (GPa)	مقاومت به ضربه (J/m^2)
پلی‌آمید ٦	٧٠	٦٢	٢/٩	٣٠	٢/٣	١٠٢
PA/F5	٧٧/٧	٦٦/٣	٢/١	١٩/٥	٢/٨	٦٤/٧
PA/F10	٦٨/٩	٦١/٤	١/٧	١٢/٦	٢/٤	٤٤/١
PA/F15	٦١/٦	٥٧/٢	١/٧٢	١٣/٤	٢/٢	٢٩/٨
PA/M5/E5	٦٣	٤٩/٥	٣/٥	٣٣/٣	١/٩	١٠٧/٥
PA/M5/E10	٥٦/٨	٤٦/٣	٣/٨	٣٦/٨	١/٥	١١٢/٤
PA/M5/E15	٥١/٨	٤٤	٤/٧	٥٠/٦	١/٣	١٢٦
PA/M5/E20	٤٣/٦	٤٧/٦	١١/٥	١٢٧/٨	٠/٥	١٤٤/٦
PA/F5/M5/E15	٥٢	٤٥	٣/٢	٣٦/٤٣	١/٤	٨٦
PA/F10/M5/E15	٣٩/٦	٣٨/٤	٣/٧	٨١/٤	١/٠٧	٨٠
PA/F15/M5/E15	٣٣/٦	٣٣	٣/٩	٨٨/٨	٠/٨	٧٧/٨

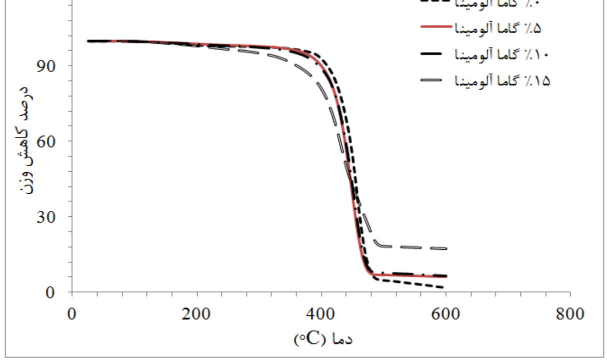
افزون بر این، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست در حضور بهبود دهنده و عامل نرم کننده روندی متفاوت را نشان می‌دهد. در حضور بهبود دهنده و نرم کننده با حضور ۵ درصد ماده‌ی پرکننده، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست کاهش یافته است. این کاهش نشان‌دهنده‌ی میزان بالای برهم‌کنش بین پلی‌مر پیوند شده و پرکننده‌ی بهبود یافته است. اگر چه با افزایش میزان پرکننده تا ۱۰ و ۱۵ درصد، کلوخه‌ای شدن ذرات پرکننده و در نتیجه، آزادی بیش‌تر زنجیرهای پلی‌مری مشاهده می‌شود و ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست افزایش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، استحکام کششی و مدول کش‌سان پلی‌آمید ٦ خالص و پلی‌آمید بهبود یافته با EOC-g-MA با افزودن ۵ درصد وزنی پرکننده‌ی آلومینای گاما افزایش یافته است. با افزایش میزان پرکننده به‌میزانی بیش از ۵ درصد وزنی، استحکام کششی و مدول کش‌سان کاهش یافته‌اند. این کاهش را می‌توان به کلوخه‌ای شدن ذرات ارتباط داد. با این‌حال، به‌ازای میزان بالاتر آلومینا (۵ و ۱۰ درصد وزنی)، عدم توزیع ذرات موجب تشکیل ساختارهای متراکم شده می‌شود که این مانع از بهبود خواص مکانیکی خواهد شد. این بیان‌گر عدم توزیع مناسب ذرات پرکننده است.

همان‌گونه که در شکل (٤) مشاهده می‌شود، افزوه شدن پرکننده‌ی آلومینا در زمینه‌ی پلی‌آمید تا ۵ درصد وزنی منجر به افزایش استحکام کششی و مدول کش‌سان شده است. دلیل این افزایش این است که اگر چه کوپلی‌مر اتیلن اکتین بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه است و به‌دلیل تشکیل فاز الاستومری درون زمنیه در کرنش‌های بالا مانع از شکست می‌شود و کاهش مدول کش‌سان نهایی ماده‌ی مرکب را به‌همراه دارد، امّا از سوی دیگر، با استفاده از سازگارکننده‌هایی چون مالئیک انیدرید، اتصال بهتری بین فاز الاستومری اتیلن اکتین کوپلیمر و پلی‌آمید را به‌وجود می‌آورد. در واقع، این بهبود در استحکام کششی به‌علّت شکست شبکه‌ی ذرات و جریان ذرات پرکننده درون ساختار زمینه‌ی پلی‌مر به‌شکل لایه‌های آلومینا است. این پدیده را می‌توان برای مقاومت به ضربه‌ی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ٦ هم مشاهده کرد. بهبود ازدیاد طول و استحکام ضربه در این‌حالت را می‌توان به‌علّت اتصال دوقطبی-دوقطبی و ایجاد پیوند هیدروژنی بین مالئیک انیدرید و گروه انتهایی پلی‌آمید و اتصال دوقطبی- دوقطبی با پودر آلومینا دانست. این دو عامل باعث افزایش مقاومت به ضربه و ازدیاد طول ماده‌ی مرکب شده‌اند.

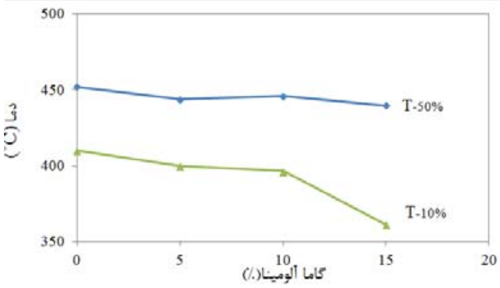
خواص حرارتی

پایداری حرارتی پلی‌آمید ٦ بهبود یافته در حضور پرکننده و عدم حضور پرکننده، به‌روش وزن‌سنجی حرارتی (TGA) بررسی شد و نتایج در شکل (۵) ارائه شده‌اند.



شکل ۵ کاهش وزن نمونه‌های با درصدهای ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ پودر آلومینای گاما با تحلیل‌گر ترموگراوی‌متری مدل Q50

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، پایداری حرارتی و تخریب ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ٦ با افزودن پودر آلومینای گاما افزایش یافته است. علّت این افزایش را می‌توان به وجود ذرات آلومینای گاما و بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه‌ی پیوند شده با مالئیک انیدرید نسبت داد. به‌عبارت دیگر، به‌علّت برقراری پیوند فیزیکی قوی و تأثیر متقابل بین ذرات پرکننده و فاز زمینه، این ذرات در بهبود مقاومت حرارتی ماده‌ی مرکب تأثیر دارند.



شکل ٦ نمودارهای تغییرات دما برحسب درصد آلومینای گاما مربوط به کاهش ۱۰ و ۵۰ درصد وزنی نمونه‌ها

در شکل (٦)، نتایج حاصل از آزمون وزن‌سنجی حرارتی برای ۱۰ و ۵۰ درصد تخریب نمونه‌های پلی‌آمید بهبود یافته در حضور میزان‌های مختلف از پودر آلومینای گاما و بدون آن رسم و نتایج حاصل در جدول (۳) آورده شده‌اند.

جدول ۳ دمای ۱۰ و ۵۰ درصد تخریب نمونه‌ها در حضور و عدم حضور پودر آلومینای گاما

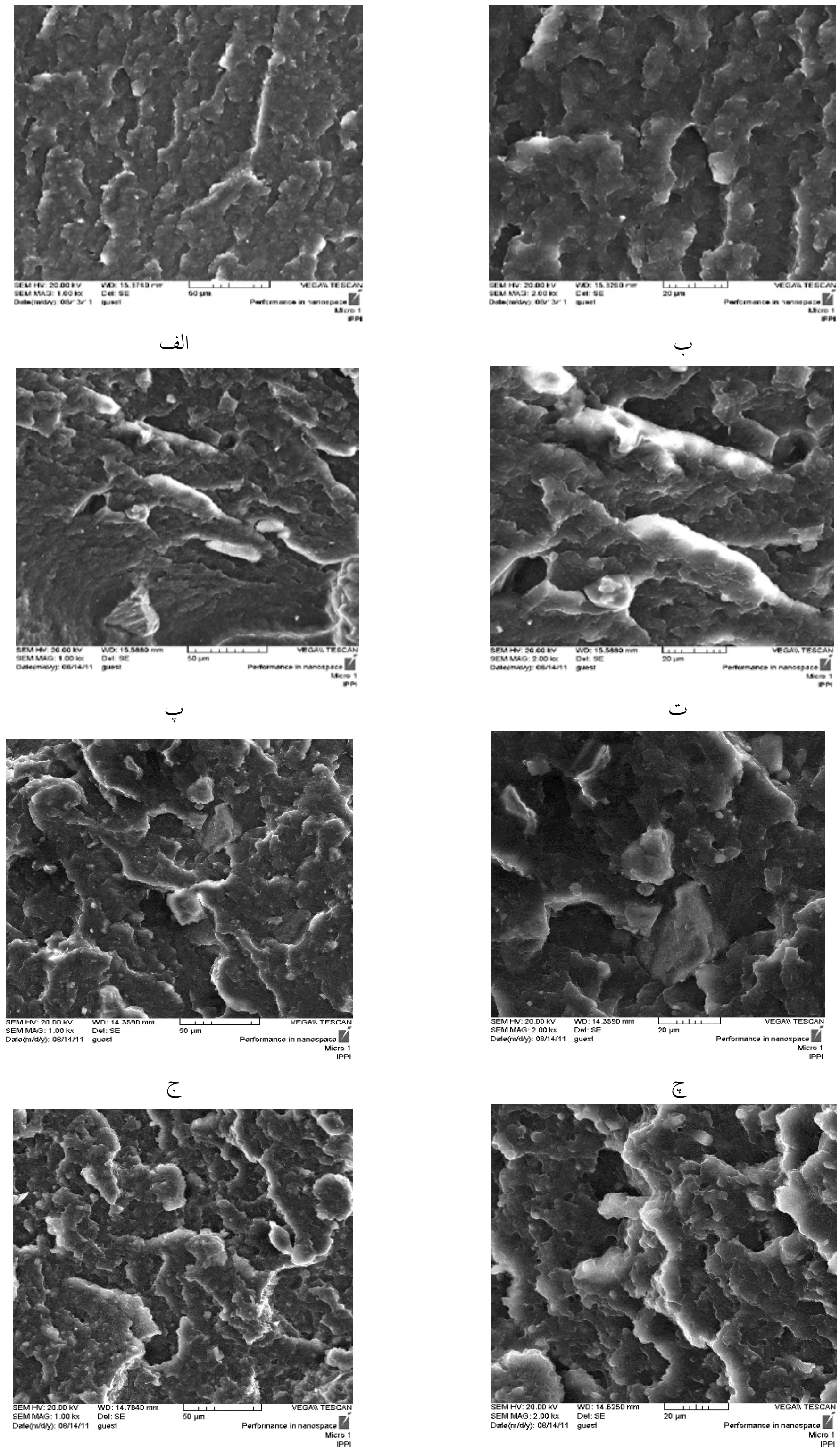
میزان آلومینای گاما (درصد)	T-10%	T-50%
۰	٤۰۹/۸٤	٤۵۱/۸۵
۵	۳۹۹/۸۵	٤٤۳/٦۵
۱۰	۳۹٦/۳۹	٤٤۵/۷
۱۵	۳٦۱/۲۲	٤۳۹/٦۱

همان‌طور که در جدول (۳) و شکل (٦) به‌وضوح مشاهده می‌شود، حضور ذرات آلومینای گاما موجب محدود شدن حرکت زنجیرهای زمینه‌ی پلی‌مری شده است و به‌این دلیل، کاهش دمای $T_{-10\%}$ و $T_{-50\%}$ برای نمونه‌های آلیاژ شده در حضور پرکننده را به‌همراه داشته است.

مُورفولوژی سطح

شکل (۷)، توزیع مناسب ذرات آلومینای گاما در زمینه‌ی پلی‌آمید ٦ را نشان می‌دهد. تصویرهای ۷– الف و ۷– ب، تصویرهای SEM از پلی‌آمید بهبود یافته و چقرمه شده توسط کوپلی‌مر اتیلن اکتین پیوند زده شده با مالئیک انیدرید را نشان می‌دهند. برای آلیاژ بدون پرکننده، سطح شکست نمونه‌ها نسبتاً صاف به‌نظر می‌رسد. به‌دلیل وجود سازگار کننده‌ی مالئیک در این آلیاژ، اختلاط بسیار مناسبی بین اجزاء صورت گرفته است، به‌طوری که تشخیص فاز پراکنده از فاز زمینه مشکل است. به‌عبارت دیگر، فاز پراکنده در آلیاژ بدون پرکننده کاملاً توسط فاز زمینه پوشیده شده و چسبندگی بسیار مناسبی بین این دو فاز از طریق سازگار کننده ایجاد شده است.

در تصویرهای SEM در شکل ۷، پ تا خ، می‌توان مشاهده کرد که با افزودن تدریجی فاز پرکننده به آلیاژ اوّلیه، سطح شکست نمونه‌ها به‌تدریج زبرتر شده است. با افزایش تدریجی غلظت فاز پرکننده، تعداد ذرات پرکننده درون زمینه افزایش یافته که خود سبب زبری سطح شکست شده است. اگر چه تعدادی از حفره‌ها به‌اندازه‌ی فاز پرکننده که درون زمینه پخش شده‌اند، بر روی سطح شکست نمونه‌ی حاوی ۵ درصد وزنی پرکننده دیده می‌شود، امّا به‌نظر می‌رسد که چسبندگی نسبتاً مناسبی بین ذرات جامد پخش شده درون زمینه و زمینه‌ی اطراف آن‌ها وجود داشته باشد. این حالت در تصویرهای SEM مربوط به نمونه‌های حاوی مقادیر بیش‌تری از فاز پرکننده‌ی صلب، به‌وضوح قابل مشاهده است. حضور فاز مالئیک‌دار ممکن است دلیل چسبندگی مناسب بین ذرات جامد و زمینه‌ی پلی‌آمیدی باشد. وجود این چسبندگی در فصل مشترک بین ذرات صلب و زمینه‌ی پلی‌آمیدی، سبب انتقال تنش مؤثر از فاز زمینه به فاز جامدِ پراکنده می‌شود. نتیجه این‌که تأثیر قابل‌توجهی بر سایر خواص از جمله خواص مکانیکی در مقیاس درشت حاصل می‌شود که قبلاً به‌آن‌ها اشاره شد.



الف ب

پ ت

ج چ

ح خ

شکل ۷ تصویرهای SEM از ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ٦ بهبود یافته در حضور و عدم حضور ماده‌ی پرکننده. الف و ب) نمونه‌ی PA/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به‌ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. پ و ت) نمونه‌ی PA/F5/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به‌ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. ج و چ) نمونه‌ی PA/F10/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به‌ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. ح و خ) نمونه‌ی PA/F15/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به‌ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. مخفّف‌های PA، F، M و E به‌ترتیب بیان‌گر پلی‌آمید ٦، پرکننده‌ی آلومینا، مالئیک انیدرید پیوند شده و کوپلی‌مر اتیلن اکتین می‌باشند.

نتیجه‌گیری

در ایـــن مقالـــه، خـــواص مکـــانیکی، حرارتـــی و مُرفولوژی سطح پلی‌آمید ٦ چقرمه شده و تقویت شـده با آلومینای گاما مطالعه شد و نتایج زیر به‌دست آمد:

۱- به‌کارگیری کوپلی‌مر اتـیلن اکتـین مالئیتـه شـده در پلـی‌آمیـد ٦ نشـان داد کـه کـرنش و مقاومـت بـه ضربه‌ی پلی‌آمید ٦ به‌علّت پیوند بـین سـطحی فـاز اصـلی پلـی‌آمیـد و ذرات پراکنـده‌ی اتـیلن اکتـین کوپلیمر، افزایش می‌یابد. افـزون بـر ایـن، بـه‌دلیـل مدول کش‌سان کم اتیلن اکتـین کـوپلیمر، افـزایش میـزان آن اسـتحکام کششـی و مـدول یانـگ را در مقایسه با پلی‌آمید ٦ کاهش داد.

۲- با افزودن پودر آلومینا تا ۵ درصد وزنی به زمینـه‌ی پلی‌آمید، اسـتحکام کششـی مـاده‌ی مرکـب بهبـود یافت و استحکام شکست پلی‌آمید به‌میزان ۷ درصد افزایش یافت. دلیـل ایـن افـزایش، خـواص بسـیار مطلوب پرکننده‌های سرامیکی و برهم کنش مناسب بین پرکننـده و زمینـه‌ی پلـی‌مـری و جهـت‌گیـری پرکننده عنوان شد. در نمونه‌های حاوی بـیش از ۵ درصد وزنی پودر آلومینا درون زمینه، به‌دلیل ازدیاد تـوده‌ی ذرات و پدیـده‌ی کلوخـه‌ای شـدن ذرات، استحکام کششی و مدول کش‌سان کـاهش یافتنـد، به‌طوری که مدول کش‌سـان نمونـه‌ی بـا ۵ درصـد وزنـی پرکننـده بـه‌ترتیـب ۱٤/۳ و ۲۱/٤ درصـد از مدول‌های کش‌سان نمونه‌های بـا ۱۰ و ۱۵ درصـد وزنی پرکننده کم‌تر به‌دست آمد.

۳- پایداری حرارتی نمونه‌های ماده‌ی مرکب با افزایش میزان پرکننده به‌میـزان کمـی افـزایش یافـت. ایـن افزایش کم به‌علّت حضـور فـاز سـرامیکی و تـأثیر ماده‌ی بهبود دهنده بود.

٤- تصـویرهای SEM، یکنواخـت بـودن ریزسـاختار نمونه‌های ماده‌ی مرکب پلی‌آمید با ۵ درصد وزنـی پودر آلومینای گاما را نشـان دادنـد، بـه‌طـوری کـه به‌ازای میزان‌های بالاتر از این پودر، کلوخه‌ای شدن ذرات پرکننده رخ داد و ذرات پرکننده به‌طور کامل توزیع نشدند.

۵- ماده‌ی مرکب بهبود یافتـه‌ی پلـی‌آمیـد ٦ و تقویـت شده با آلومینای گاما که در این تحقیق تولیـد شـد، می‌تواند به‌عنوان قطعات مقاوم با استحکام ضربه‌ی بالا و مقاومت حرارتی خـوب در صـنایع مختلـف به‌کار رود.

تشکر و قدردانی

بـه‌ایـن وسـیله، از کارکنـان محتـرم کارگـاه‌هـای پلاســتیک در دانشــگاه آزاد اســلامی واحــد داراب، کارشناسان محترم در آزمایشگاه دانشـگاه آزاد اسـلامی واحد شیراز و سایر کسانی که در پیش‌برد ایـن تحقیـق ما را یاری کرده‌اند، قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Karrad, S., Lopez-Cuesta, JM., Crespy, A. Influence of a fine talc on the properties of composites with high density polyethylene and polyethylene/polystyrene blends. *Journal of Materials Science 33,* 453-461, (1998).
2. Unal H, "Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives", *Materials and Design*, 25,pp 483–487, (2004).
3. Lauke B., "On the effect of particle size on fracture toughness of polymer composites", *Composites Science and Technology*, 68 pp 3365-3372, (2008).

4. Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J., Apostolov A. A., Ishiaku U. S."Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites", *Polymer*, 44, pp 7427–7440, (2003).
5. Chow, W.S., Ishak Z.A., Kocsis J.K., Apostolov A.A., Ishiaku U.S.: *European Polymer Journal 4l,* pp 687-696, (2005).
6. Bai, S .L., Wang G.T., Hiver J.M., G 'Sell, C: Polymer. 45, pp 3063-3071, (2004).
7. Wahit M. U., Hassan A. Mohd Ishak Z. A., Rahmat A. R., Abu Bakar A. "Morphology, thermal, and Mechanical behavior of ethylene octene copolymer toughened polyamide 6/polypropylene nanocomposites", *Journal of Thermoplastics Composites Materials,* 19 ,pp 545–567, (2006).
8. Bai S-L., Wang M. "Plastic damage mechanisms of polypropylene/polyamide 6/polyethylene octene elastomer blends under cyclic tension", *Polymer*, 44, pp 6537– 6547, (2003).
9. Lim J.W., Hassan A., Rahmat A.R., Wahit M.U. "Phase Morphology and Mechanical Properties of Rubber-Toughened Polypropylene Nano composites: Effect of Elastomer Polarity", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, pp 411-419, (2008).
10. Xian Jia, Xiaomei Ling, Influence of Al_2O_3 reinforcement on the abrasive wear characteristic of Al_2O_3/PA1010 composite coatings, *Wear 258*, 1342–1347, (2005).